

SITZUNG VOM 26. MÄRZ 1837.

Kingesendete Abhandlung.

Über eine neue Bestimmungsmethode des Ozon-Sauerstoffes.

Von **W. Zenger**,

Lehrer der Physik zu Neusohl.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 19. März 1837.)

Eine kurze Erfahrung bei ozonometrischen Beobachtungen wird Jedermann die Schwierigkeiten kennen lehren, welche sich der Bestimmung der Farbentöne mittelst der Farbenseala entgegenstellen, indem die Töne der Papiere mit denen der Farbenseala durchaus nicht übereinstimmen und eher eine schmutzigviolete als blaue Färbung annehmen, daher wahrscheinlich auch die Farbenseala der Ozonometer aus Basel die blaue Färbung in eine violete verwandelt haben; was aber von geringem Nutzen ist, da die Färbungen auch nach der Abänderung der Scala noch Variationen zeigen, die in einer Weise auftreten, dass an eine sichere Bestimmung des Farbentones nach der Scala nicht gedacht werden kann. Die Ursache davon scheint in der Präparation der Papiere zu liegen; es ist diese Farbe die nämliche, welche Jodkalium zeigt, wenn es der Einwirkung der Luft, des Lichtes und der Feuchtigkeit ausgesetzt worden ist. Es ist also höchst wahrscheinlich die Anwendung von Jodkalium, welche diese Abweichung der Farbentöne und gänzliche Unregelmässigkeit in der Färbung hervorruft. Allein dies ist nicht der alleinige Vorwurf, den man dieser Methode machen muss, es besteht noch ein grösserer und alle Vergleichbarkeit solcher Beobachtungen aufhebender Übelstand.

Das Jodkalium wird durch Ozon - Sauerstoff zerlegt, indem das frei werdende Jod in der Papierfaser in höchst fein vertheiltem

Zustande ausgeschieden wird, und so der Verdampfung eine sehr grosse Oberfläche darbietet, als deren unmittelbare Folge eine bedeutende, von Temperatur, Bewegung der Luft, Feuchtigkeitszustand abhängige Verdampfung des Jodes auftritt, und nur durch die Eigenschaft des Jodkaliums beschränkt wird, das Jod zu einem Superjodid zu lösen, welches bereits längere Zeit bekannt, eine schwarzbräunlich glänzende Masse bildet, in dem so verdünnten Zustande aber Ursache der schmutzig violeten Farbe der Jodstärke zu sein scheint. Von der Wahrscheinlichkeit dieser Nebenreaction in den Jodkalium-Kleisterstreifen kann man sich leicht überzeugen, wenn man das reinste Jodkalium etwas befeuchtet der Einwirkung der Luft aussetzt, wo es eine rothbräunliche Farbe annimmt; gibt man etwas Superjodid des Kalium zu einer concentrirten Jodkaliumlauge, resultirt auch eine braunroth gefärbte Krystallmasse. Allein die Bildung des Superjodids findet, wie die Versuche zeigen, nicht im trockenen und sehr wenig im schwach feuchten Zustande Statt, hingegen bei stärkerer Feuchtigkeit in stärkerer Masse, also wird die Verdampfung auch noch von der mehr oder minderen Feuchtigkeit der Luft, wegen der mehr minderen Bildung des Superjodids abhängig, und daher jedenfalls ein Verlust an Jod entstehen, der in keiner Weise sich bestimmen lässt, die Färbung sonach stets einen negativen Fehler geben. Wie stark diese Verdampfung des Jodes ist, kann man sich überzeugen, wenn man den Jodkaliumstreifen über eine polirte Silberplatte hält, nach kurzer Zeit hat sie einen Fleck der nicht verschwindet, und bei hohem Ozongehalte der Luft habe ich ganz deutlich auf grössere Entfernung selbst den charakteristischen Jodgeruch und ebenso mehrere herbeigerufene Personen denselben wahrgenommen. Schon diese Erfahrungen liessen die Angaben des Ozonometers als gänzlich unzuverlässig erscheinen; allein dies ist noch nicht alles, was man demselben zum Vorwurfe machen muss, es ist nämlich auch die Kohlensäure der Luft von Einfluss auf die mehr oder mindere Zersetzung des Jodkaliums, indem sie auf feuchtes Jodkalium ebenfalls zersetzend wirkt und Jodwasserstoff entbindet, der wieder durch den Ozon-Sauerstoff zersetzt wird, aber auch grossentheils aus der Papierfaser verflüchtigen kann, ohne in derselben zersetzt worden zu sein.

Diese Zersetzbarkeit ist noch grösser bei anderen Jodmetallen, z. B. Jodkalcium, das viel empfindlicher reagirt als Jodkalium, aber der Zersetzung durch Kohlensäure noch mehr ausgesetzt ist, als das

Jodkalium, hingegen in einer von Kohlensäure befreiten Atmosphäre wegen seiner Empfindlichkeit dem Jodkalium vorzuziehen wäre. Bei denselben Jodgehalten von versuchten Probedüssigkeiten und Probepapieren war die Färbung der Jodcalcium-Kleisterlösung und Streifen stets eine reinere und eine intensivere als die der Jodkalium-Kleisterlösungen und Streifen, was wohl daher rühren mag, dass das Calcium eine geringere chemische Affinität zu Jod und eine geringere Neigung Nebenproducte zu bilden hat.

Bei geringem Ozongehalte der Luft, bedeutenden Feuchtigkeitsgraden und Kohlensäuregehalte derselben, kann der ohnehin geringe Halt ganz unmerklich werden, indem die schwach violette Färbung des Papiere nicht wahrnehmbar wird, und nebstdem durch Verdampfung Jod verloren geht, das unter anderen Umständen als Superjodid oder freies Jod auf das Amylum eingewirkt hätte; auch reagirt das Superjodid-Jodkalium durchaus nicht so stark, wie freies Jod, und ist ein schwaches violetroth weniger wahrnehmbar, als selbst sehr schwache hellblaue Tinten. Diese Gründe scheinen genügsam die Unzulässigkeit solcher Versuche darzuthun, und es lag nahe, nach einer anderen Methode zur Messung des Ozongehaltes sich umzusehen.

Bevor jedoch dazu geschritten werden konnte, war es hauptsächlich nöthig ein Reagens zu finden, das die obigen Mängel des Jodkaliums oder Jodcalcium-Präparates nicht zeigt.

Ein solches empfindliches, ja empfindlicheres Reagens als die Jodüre der Alkalien und alkalischen Erden ist die Jodwasserstoffsäure in hinreichend verdünntem Zustande, um nicht allzu sehr durch Verdampfung den Procentgehalt zu ändern. Die Jodwasserstofflösung ist aber nicht allein wegen ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit, sondern auch desswegen vorzüglich anwendbar zur Ozonreaction, weil andere Beimengungen der Gasmenge, als: Wasserdunst und Kohlensäure, keinen Einfluss auf die Ozonreaction derselben nehmen können; nebstdem hat sie die Eigenschaft, so wie das Jodkalium oder Jodcalcium das Jod zu lösen, und zwar eine dem Superjodide der Metalle analoge Verbindung mit dem Jode zu bilden, jedoch mit dem vortheilhaften Unterschiede, dass das Jod so lose chemisch gebunden ist, dass seine Eigenschaften unverändert dieselben bleiben, wie bei dem chemisch freien Jode. Es entsteht nämlich eine ganz analoge Verbindung, wie die des Chlors mit dem Chlorwasserstoff, ein Wasserstoff-Superchlorid oder hier ein Wasserstoff-Superjodid bildend, in denen

aber Jod oder Chlor (als zweites Atom) so lose gebunden erscheinen, dass man sie als in freiem Zustande betrachten kann.

Der Jodwasserstoff-Kleister wird sonach die Veränderung erfahren, als wäre bloß das durch den Ozonsauerstoff ausgeschiedene Jod vorhanden. Doch war zu besorgen, dass durch Verdampfung des Jodwasserstoffes die Reaction beeinträchtigt und namhafte Verluste an Jod allenfalls entstehen werden. Allein diese Besorgniss ist nicht gegründet, besonders wenn man eine ziemlich dicke Kleisterlösung zur Jodwasserstoff-Lösung setzt, wodurch noch ein zweiter weiter unten erwähnter Zweck erreicht wird. Das Verdampfende ist beinahe ohne Spuren von Joddampfwasserdunst mit Jodwasserstoffgas imprägnirt. Übrigens wurde bei den Grundversuchen die Vorsicht gebraucht, auch diese entweichenden Jodwasserstoffwasserdämpfe zu condensiren.

Nachdem sonach ein Reagens gefunden worden, das in Allem dem Zwecke entspricht, kommt es vorzüglich darauf an, den Jodkalium-Kleisterstreifen eine andere Beobachtungsweise zu substituiren, da die Papierstreifen für Jodwasserstoff-Kleisterlösung unanwendbar sind.

Die Jodwasserstoffsäure wurde zu diesem Behufe unmittelbar in der gehörigen Verdünnung erhalten, indem man Jodealcium ¹⁾, das frisch und höchst sorgfältig bereitet wurde, so dass keine Spur von freiem Jode sich darin befand, durch verdünnte Phosphorsäure zerlegte, damit nicht durch Anwendung von Schwefelsäure eine Reaction auf das entstehende Jodwasserstoffgas stattfinden könne. Nach Abscheidung der phosphorsauren Kalkerde wurde die Flüssigkeit ohne sie zu filtriren mit dem Heber abgehoben, und erst beim Gebrauche mit frisch bereiteter Kleisterlösung versetzt, um jede Zersetzung zu verhüten.

Die Lösung enthielt so viel Jodwasserstoffgas, dass 100 Gr. der Lösung 0.01 Gramm Jod also 0.01 % enthielt. Diese Lösung wurde

¹⁾ Das Jodealcium wurde durch Zersetzung des Eisenjodürs mittelst Kalk in einem Trichter und Ablassen des hydratischen Niederschlages durch die Trichterröhre erhalten, worauf das Klare in eine wohlgeschlossene Flasche gebracht und der ausgesüßte Niederschlag gewogen wurde, um sich zu überzeugen, dass keine Verluste während der Operation stattgefunden haben, also die gewonnenen Flüssigkeiten alles Jod als Jodealcium enthalten; hierauf wurde etwas Äther in die Flasche gegeben, der rasch die Luft austreibt, und so lange Phosphorsäure zugesetzt, als ein Niederschlag erfolgte. Ein Überschuss ist zu vermeiden, wegen der möglichen Nebenwirkungen beim Titriren mit unterschwefligsaurem Kalk.

als Probirflüssigkeit angewendet, und ist unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln sicher und unabhängig von äusseren Einflüssen, die das Resultat beirren könnten, anwendbar.

Allein bei der Anwendung von Flüssigkeiten kömmt der Umstand zu berücksichtigen, dass man nur dann eine vollständige Absorption des Ozon-Sauerstoffes durch selbe erwarten kann, wenn sie die möglichst grösste Oberfläche der Berührung dem ozonhaltigen Gasgemenge darbieten. Dazu ist aber grob gestossenes Glas oder Asbest am anwendbarsten, die mit der Probeflüssigkeit benetzt (dann aber ohne Kleisterzusatz) der Einwirkung der Gasmenge in dazu geeigneten Vorrichtungen exponirt werden.

Noch besser sind Asbestfäden, welche mittelst der Capillarität die Flüssigkeit in äusserst dünnen Schichten aufsaugen und in die Höhe heben, wodurch das Durchdringen wesentlich befördert wird.

Eine zweite wesentliche Frage ist nun die: wie soll in der durch die Einwirkung des Ozon-Sauerstoffes zersetzten Jodwasserstofflösung die Menge des ausgeschiedenen Jodes quantitativ bestimmt werden?

Dazu gibt es zwei Wege, die quantitative Analyse oder die Titrirung und die Bestimmung der Menge des freien Jodes aus der Färbung der Flüssigkeit.

Ehe wir zur näheren Betrachtung beider Methoden schreiten, wollen wir zuerst die Beobachtungsweise und den angewendeten Apparat aus einander setzen.

Ozonometer - Apparat.

Es lag am nächsten einen Aspirator in Anwendung zu bringen, wie Brunner zur Bestimmung der Kohlensäuregehalte der atmosphärischen Luft anwandte; allein der jedenfalls wichtigste Theil der Einrichtung ist der Absorptionsapparat, denn davon ist hauptsächlich abhängig, dass kein Ozonsauerstoff unzersetzt durchgehen könne. Dies ist aber wieder durch ein weder zu rasches noch zu langsames Durchströmen der Luft oder Gasgemenge überhaupt und dann dadurch bedingt, dass das Gas eine möglichst grosse Oberfläche treffe.

Es wurde eine Glasröhre an eine Liebig'sche Chlorecalciumröhre angeschmolzen, die zum Aspirator führte, und die bauchige Erweiterung der Chlorecalciumröhre mit Asbeststreifen in ähnlicher Weise

gefüllt, wie dies zu geschehen pflegt, wenn man mit Schwefelsäure Gase trocknet, und die Probenflüssigkeit eingefüllt; die capillare Wirkung der Fäden vertheilt die Flüssigkeit bald auf der ganzen Fläche und bietet so die vortheilhafteste Anordnung zur Gewinnung einer grossen Oberfläche dar.

Nachdem 1000 Litre atmosphärischer Luft durch den Apparat in der Dauer von 6^h Morgens bis 6^h Abends in gleichförmigem Strome gestrichen waren, zeigte sich, nachdem der Apparat mit Wasser ausgezogen worden, so dass gerade die Bürette von 200 Theilstrichen ausgefüllt war, bis zum 100. Theilstriche, nach Zusatz von etwas Kleisterlösung, eine mehr oder minder intensive Färbung, doch gaben zehn solcher Versuche, wovon drei bei sehr geringem, durch die Ozonstreifen nicht angezeigten Ozongehalte, stets einen Ozongehalt; woraus ersichtlich, dass die Schönbein'schen Ozonometer durchaus kein Vertrauen verdienen, indem sie weder annäherungsweise den Ozongehalt anzeigen, noch auch eine Vergleichung zulassen.

Die Versuche waren höchst mühselig, da das Gefäss, nachdem es geeicht worden, immer wieder angefüllt werden musste, wenn das Wasser bis zur Marke abgeflossen war und geringere Luftmengen zweifelhafte Resultate gaben.

Die quantitative Analyse geschah nun statt durch eine Auflösung von schwefeliger Säure, durch Titrirung mit unterschwelligsaurem Kalke.

Die Titre war so eingerichtet, dass 100 Theile derselben 1 Theil der angewendeten Flüssigkeit entfärben, wenn alles Jod, das darin enthalten ist, als Jod-Wasserstoff durch den Ozon-Sauerstoff oxydirt worden wäre. Allein nur fünf Versuche liessen auf diese Weise eine Bestimmung zu, und dies war mit Schwierigkeiten und Unsicherheiten verbunden, die es zweifelhaft erscheinen lassen, ob diese sonst so genaue und sichere Methode hier mit Vortheil anwendbar sein könne.

Es zeigt sich nämlich, dass bei dem nothwendiger Weise sehr verdünnten Zustande der Lösungen die Reaction eine langsame ist, so dass es vortheilhaft erscheint die Titre erwärmt anzuwenden, was jedoch wieder viele Umständlichkeiten und Unsicherheiten nach sich zieht. Es ist äusserst mühsam und erfordert alle Aufmerksamkeit die Titrirung richtig durchzuführen, und hat sonach den grossen Nachtheil für eine grössere Verbreitung und Ausdehnung der Beobachtungen des Ozongehaltes eher hinderlich, als förderlich zu sein.

Ich würde die Titrirung mit unterschwefligsaurem Kalke ¹⁾ vorziehen der mittelst schwefeliger Säure, weil der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Kalke einen sichtbaren Anhaltspunkt zugleich mit der Entfärbung bietet, und es leichter scheint das Fortschreiten der Reaction zu beobachten, auch dieselbe schneller eintritt, als bei Anwendung der schwefeligen Säure, da man hier mit erwärmten Lösungen arbeiten kann. Am besten ist die Titre von unterschwefligsaurem Kalke bis etwa 40 Grad zu erwärmen, weiterhin kann leicht schon Zersetzung des Salzes eintreten, und ist es daher nicht rathsam stärker zu erwärmen. Es versteht sich von selbst, dass die Probeflüssigkeit nicht auch erwärmt wird, sondern nur die warme Titre hinzuzufügen ist.

Allein alle diese Schwierigkeiten lassen sich leicht durch eine Beobachtungsweise umgehen, die der Titirmethode analog, doch einen für manche Fälle sehr feiner Reactionen sehr praktischen Weg chemische Reactionen zu beurtheilen, abgibt.

Wenn gewisse chemische Reagentien eine Farbenerscheinung hervorbringen, die einen Farbenwechsel oder Nüancirung zweier farbloser oder gefärbter Flüssigkeiten bedingt, so werden offenbar aus der Tiefe der Farbe oder der Stärke der Nüancirung durch die optische Bestimmung der Färbung gültige Schlüsse auf die chemische Reaction und Zusammensetzung sich führen lassen.

Wir wollen dieses Princip gleich in seiner Anwendung auf den Ozongehalt der Atmosphäre näher beleuchten. Denken wir uns, eine bestimmte Menge in der Probeflüssigkeit enthaltenen Jodwasserstoffes sei durch den Ozon-Sauerstoff zerlegt, in Jod umgesetzt worden, so wird hinzugefügter Stärkekleister eine Färbung von bestimmter Inten-

¹⁾ Der unterschwefligsaure Kalk ist ein eben so empfindliches Reagens, als schwefelige Säure, und hat nicht den Nachtheil, wie diese oft in seiner Lösung erneut werden zu müssen, da die schwefelige Säure viel leichter sich oxydirt, und durch ihren geänderten Halt und die mögliche Beimischung von Schwefelsäure das Resultat heirren kann, während der unterschwefligsaure Kalk vorerst in das schwefligsaure beinahe unlösliche Salz verwandelt wird, und sonach sich die Änderung der Flüssigkeit sogleich verräth, während die schwefelige Säure sogleich in Schwefelsäure durch Oxydation übergeht, und diese Änderung von keiner wahrnehmbaren Veränderung in dem äusseren Ansehen der Flüssigkeit begleitet wird. Auch variirt der Halt der Lösung der schwefeligen Säure mit der Temperatur, indem sie gasförmig entweicht, was bei dem unterschwefligsauren Kalksalze nicht stattfinden kann.

sität bei einem bestimmten Concentrationsgrade hervorbringen. Allein es wird möglich sein eine gleich concentrirte Lösung von Stärkekleister durch Zusatz sehr verdünnter Jodlösungen gerade so intensiv blau zu färben, als die vorgelegte Probe; hat man nun diesen Punkt erreicht, so wird die verbrauchte Jodmenge die äquivalente Menge des in der Probeflüssigkeit enthaltenen freien Jodes sein. Man wird sonach nicht nöthig haben die Probeflüssigkeit durch Vermischen und Erwärmen möglichen Veränderungen auszusetzen, und die Fehler der Titrirung vermeiden, welche durch die nothwendig allmähliche Reaction und schwierige Beobachtung des Sättigungspunktes bei so feinen Versuchen entstehen müssen. Auch wird man auf optischem Wege eher zehn Versuche durchführen, als einen einzigen durch die Titrirmethode. Jedermann wird sich leicht durch einige Übung in der Unterscheidung der Farbentöne die nöthige Schärfe des Urtheils erwerben und sich zugleich überzeugen, wie leicht und sicher es ist, wenn man dabei methodisch verfährt.

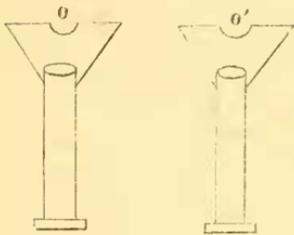
Um nun sichere Anhaltspunkte der vergleichenden Analyse zu haben, bereitet man sich Jodtinctur durch Auflösen von Jod in reinem Wasser; die geringe Löslichkeit desselben ist hier von keinem Belange, da die Vergleichungsflüssigkeiten nur Spuren des Jodes enthalten dürfen, da die durch das Ozon hervorgebrachte Färbung nur eine sehr schwache ist, selbst bei zwölfstündiger Expositionsdauer. Man ist daher genöthigt die exponirte Probe-Flüssigkeit concentrirt anzuwenden und in möglichst dicken Schichten. Man füllt sie nämlich in eine enge, mit parallelen Glasplatten verschliessbare, zur Hintanhaltung störenden Seitenlichtes aus schwarzem Glase gefertigte Glasröhre von solchem Durchmesser, dass die in Anwendung gebrachte Probeflüssigkeit eine Schichte von wenigstens 10 Cm. Dicke bildet, und hat 10 Probirröhren mit Jodmengen, die von 0.1 Mgr. freien Jodes Gehalt bis zu 0.01 Mgr. abnehmen. Natürlich müssen die so angewendeten Flüssigkeiten mit derselben Menge Stärkekleister versetzt werden, wie die Probeflüssigkeit des Versuches selbst, damit die Durchsichtigkeit und überhaupt die moleculare Zusammensetzung so weit möglich bei beiden Flüssigkeiten gleichartig sei.

Durch diese Methode ist man leicht im Stande die Grenzen dieser Flüssigkeits-Farbenscala so enge zu ziehen, wie bei einer gewöhnlichen Titrirung, und die Bestimmungen werden kaum geringere Schärfe zeigen.

Allein ein Haupteinwand liesse sich gegen diese Methode machen, nämlich der, dass die so bereiteten Jodamylum-Lösungen durch den allmählich sich bildenden Niederschlag und die Zersetzbarkeit des Amylums selbst in Kürze unbrauchbar würden, und die allerdings etwas mühselige Arbeit der Herstellung von 10 optischen Probeflüssigkeiten sehr oft wiederholt werden müsste.

Diesem Übelstande ist aber leicht abzuhelfen, indem man der leicht zersetzlichen Jodamylumlösung eine unzersetzbare gleichgefärbte substituirt. Der dazu brauchbarste Stoff ist das Doppelsalz von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak (schwefelsaures Ammoniak-Kupferoxyd), welches in verdünntem Zustande die Farbe des Jodamylums recht gut nachahmt, indem es einen etwas violetten Stich hat und zugleich selbst verdünnt sehr stark tingirt, sowie auch eine ganz homogene unveränderliche Flüssigkeit bietet, die höchstens mit der Zeit etwas abdunstet, wo durch Nachfüllen bis zur Marke und Umschütteln des Röhreninhaltes leicht nachzuhelfen ist.

Man hat so eine unvariable Vergleichsseala, die so angewendet wird, dass man durch die Röhren auf ein gelbes Papier, das hell erleuchtet ist, sieht und die Flüssigkeit des Versuches in einer ähnlichen Röhre daneben hält, indem man



durch einen ocularähnlichen Ansatz aus Pappe zur Abhaltung des Seitenlichtes mit beiden Augen gleichzeitig hindurch blickt. Das gelbe Papier ist von wesentlichem Nutzen, da es geringe Unterschiede der Färbung dem Auge noch merklich macht, wegen der geringeren

Durchsichtigkeit der Flüssigkeit für gelbes Licht, als für das gewöhnliche weisse. Am besten wäre wohl gerade die complementären Farbentöne anzuwenden.

Da die Verdünnung nicht genug gleichmässige Abstufungen der Farbentöne ergibt, so muss man sich schon die Mühe geben, die Jodlösungen in den 10 Abstufungen zu bereiten, und erst hierauf genau die entsprechenden Farbentöne durch die Lösung des schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaksalzes hervorzubringen suchen, was übrigens nicht so schwierig ist.

Freilich bleiben die individuellen Fehler in der Beurtheilung der Farbentöne übrig, allein diese sind nicht gross, wo es sich nicht

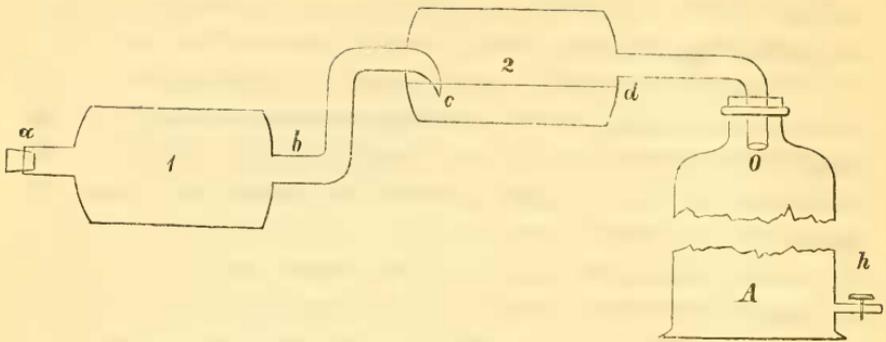
um die absolute, sondern nur relative Höhe des Farbtones handelt, wenn das Auge nur sonst nicht abnorme Eigenschaften hat.

Wünschenswerth für übereinstimmende Beobachtungen, wie sie von den meteorologischen Beobachtungsstationen gemacht werden, wäre, dass man über den Halt der Flüssigkeitenscala sich einige und am besten aus einer Hand alle gebrauchten Apparate ausgingen, wie das bei den Schönbein'schen Ozonometern der Fall ist. Es würde für die sichere Vergleichbarkeit der Beobachtungen sehr viel gewonnen, und eine Änderung der wohlverwahrten Flüssigkeiten wäre wohl nicht leicht anzunehmen, da bei gutem Verschluss weder Verdunstung, noch bei dem verdünnten Zustand Ablagerung von Krystallen zu besorgen steht; auch die Flüssigkeit gegen Lichteinflüsse unempfindlich ist. Der einzige Fehler verursachende Einfluss wäre die Ausdehnung durch Wärme, da aber alle gleiche Temperatur haben können, so wird dieser Fehler wohl nie merklich werden, wenn man dafür sorgt, dass die Probenflüssigkeit auch die Temperatur der Scalaröhren besitze.

Soll nun eine Bestimmung des Ozongehaltes der Luft gemacht werden, so wird ein, den Chlorkalium-Röhren analoger Apparat am Aspirator angebracht, welcher sich jedoch dadurch unterscheidet, dass zwei Wulste an dieser Probiröhre angebracht sind, in deren ersten die mit Jodwasserstofflösung getränkten Glas- oder Asbeststücke kommen, in dem zweiten aber reines Wasser sich befindet, das alle durch den Luftstrom fortgerissene Jodwasserstoff und Joddämpfe auffängt, und zur Auslaugung des Inhaltes des ersten Wulstes gebraucht wird, indem man nach vollendeter Expositionsdauer die Röhre so neigt, dass das im zweiten Wulste enthaltene Wasser herausfließt; es wird dadurch jeder Verlust an Jod vermieden, und zugleich richtet man die Sache so ein, dass die Flüssigkeiten nach ihrer Mischung den gehörigen Grad der Concentration haben, nachdem auch die Amylumlösung zugesetzt worden.

Auf solche Weise ist ein Fehler durch die Verdampfung des Jodes und fortgerissen werden durch den Luftstrom nicht zu besorgen, wenn nur der Aspirator in stets regeltem Gange nie zu rasch die Luft durch den Ozonometer-Apparat (Fig. 2) hindurch saugt.

Die Röhre *bc* muss in Glas eingeschmolzen werden, oder wenn dies Umstände macht, eine engere Röhre, die wie *bc* gebogen und in eine Spitze ausgezogen ist, eingeschoben werden, die bis nahe an den Boden des zweiten Wulstes reicht, damit die aus *f* kommende



Luft gezwungen sei durch das Waschwasser zu gehen. Ist 2 mit Waschwasser gefüllt bis zur Höhe des Striches, so wird es bei *O* geschlossen, indem man den Finger darauf drückt, 1 mit Asbest oder grobem Glas, und mit der bestimmten Menge der Probeflüssigkeit gefüllt, hierauf bei *a* mit einem Glasstöpsel geschlossen, und der Ozonometer-Apparat mit dem Aspirator *A* in Verbindung gesetzt, wo bei dem Öffnen des Hahnes *h* und nach Entfernung des Stöpsels *a* die Luft gezwungen ist durch die Glasstücke oder Asbestfäden hindurch zu dringen, und dann durch die feine Spitze *c* in sehr kleinen Blasen in das Waschwasser zu treten und über die ganze Oberfläche desselben hinzustreichen.

Will man den Versuch unterbrechen, so schliesst man den Hahn des Aspirators, nimmt vorsichtig die Röhre *od* aus ihrer Umschließung heraus, damit nichts verschüttet werde, und giesst aus 2 die Flüssigkeit in ein bereit gehaltenes Glas, aus dem man es wieder in 1 giesst; hier fließt es durch die Glasstücke und den Asbest langsam durch und tröpfelt aus der feinen Spitze langsam nach 2 zurück, was man etwa dreimal wiederholt, dann Kleisterlösung bis zur gehörigen Menge hinzufügt, es in die 10—20 Cm. lange Proberöhre füllt und die Höhe des Farbtones an der Scala bestimmt, die entsprechenden Jodmengen sind bekannt, und hieraus berechnet sich die Menge des Ozons, je nachdem man die Formel HO_3 oder *O* für dasselbe annimmt.

Dadurch lässt sich wohl die absolute Menge des Ozons in der Luft finden, allein diese Versuche sind zu mühsam um sie täglich auch nur zweimal ohne vielen Zeitverlust anstellen zu können; allein es könnte vielleicht durch Combination beider Methoden der absoluten und der relativen Bestimmung des Ozongehaltes diesem Übelstande abgeholfen werden, wenigstens gaben parallele Versuche mit

blos auf einer etwas vertieften Schale ausgebreiteten Asbestfäden, welche mit der Probeflüssigkeit benetzt waren, ausgelaugt und weiter wie oben behandelt wurden, ziemlich übereinstimmende Resultate, wie weiter unten ersichtlich ist. Jedoch war das nur dann der Fall, als jeder Luftzug durch die Einschliessung des benetzten Asbestes in einen, wohl freien Luftzutritt gestattenden, aber von der unmittelbaren Einwirkung der Luftströmungen schützenden Glaskasten aufgehoben wurde.

Es versteht sich von selbst, dass diese Beobachtungen nicht die absolute Menge des Ozon-Sauerstoffes ergeben können, sondern nur die relative, aber stellt man zeitweise parallel mit denselben absolute Bestimmungen an, was in grösseren Intervallen stattfinden kann, so wird man, wenn auch nicht mit der Sicherheit wie bei absoluten Messungen, doch auch aus diesen relativen Bestimmungen auf die absolute Menge des Ozon-Sauerstoffes schliessen können.

Ja es würde genügen, dass nur eine Hauptstation diese absoluten Bestimmungen parallel mit den relativen anstelle, wenn dieselbe mit allen Nebenstationen bei derselben Einrichtung des Apparates für relative Messung des Ozongehaltes auch dieselben Probeflüssigkeiten mit den Nebenstationen in Anwendung brächte. Dadurch würde also ein System correspondirender, an allen Nebenstationen ohne besonders complicirte Vorrichtung eben so leicht anstellbarer Versuche gewonnen, das bei Anwendung gleicher Flüssigkeiten und gleicher Farbescala für die optische Titre das ungenaue Verfahren mit den Schönbein'schen Ozonometern zu verdrängen geeignet wäre, da es auf fixen Massen basirt, viel mehr Vertrauen als jenes verdiente, ohne doch viel mehr Schwierigkeiten in der Ausführung darzubieten.

Es erübrigt nur noch zu erwähnen, dass statt des Jodamylums auch der Schwefelkohlenstoff als Reagens gebraucht werden kann, das ausserordentlich empfindlich eine rothe Färbung hervorbringt, nur steht hier, da oft eine schnelle Bestimmung nicht thunlich ist, die leichte Zersetzbarkeit des Schwefelkohlenstoffes hindernd entgegen, da es immer eine ängstliche Sache ist, bei so feinen Versuchen und der geringen Menge freien Jodes einen in Berührung mit Wasser so leicht zersetzbaren und flüchtigen Stoff als Reagens anzuwenden.

Übrigens ist die Färbung doch in sehr verdünntem Zustande nicht so leicht wahrnehmbar, wie eine selbst sehr schwache bläuliche.

Die weiter unten beschriebenen Versuche wurden nur mit Jodwasserstoff und Amylumlösung mittelst der optischen Titre durch-

geführt; so weit es die sehr beschränkten Mittel gestatteten, absolute und relative Bestimmungen mit gleichzeitiger Beobachtung am Schönbein'schen Ozonmeter angestellt.

Bestimmung der absoluten und relativen Ozongehalte der atmosphärischen Luft.

Es wurden in 12 Stunden etwa 1000 Litre Luft durch den Ozonmeter-Apparat gesogen, also 83 Litre etwa auf die Stunde, das Luftquantum wurde aus der Menge des abgeflossenen Wasserquantums des Respirators geschlossen. Da jedoch der Respirator zu klein war für solche länger dauernde Versuche, daher öfter nachgefüllt werden musste, so konnten die Versuche nur am Tage angestellt werden.

Die Probeflüssigkeit enthielt auf 100 Kcm. 0.1 Gr. Jod als Jodwasserstoff, und wurde in 15 Cm. lange mit parallelen Glasplatten schliessbare Probirrohren gefüllt, zuvor jedoch mit Amylum versetzt. Fünf Versuche sind mit gewöhnlicher Titre, 15 mit optischer Titre und alle zwanzig mit paralleler relativer Bestimmung mit Jodwasserstofflösung und Schönbein'schen Jodkaliumstreifen angestellt, und finden sich in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

T A F E L.

Absoluter und relativer Ozongehalte der Luft									In 100 Litre
Tag	Schönb. Ozon		Bar.-Stand	Wind	Bewölkung	Titre	relativ. Halt	optische Titre	Ozongehalt
	6 ^h M.	6 ^h A.							
Jän. 6	7 ^o	6 ^o 5	322 ^o 5	N ^{1.0}	4.0	0.085	7.5	0.080	0.005
" 7	6.5	0.0	324.2	NW ^{1.0}	4.0	—	1.5	0.027	0.002
" 9	9.0	2.0	326.5	N ^{0.5}	2.0	—	3.0	0.050	0.003
" 16	9.0	7.0	322.5	N ^{0.8}	2.5	—	5.6	0.090	0.006
" 20	5.0	6.0	323.0	N ^{0.2}	0.0	—	6.0	0.096	0.006
" 21	10.0	5.0	321.0	N ^{0.5}	4.0	—	7.2	0.110	0.007
" 22	8.5	8.0	321.5	N ^{0.5}	4.0	—	7.8	0.115	0.008
" 23	8.0	6.0	319.5	{SO ^{0.0} N ^{0.2}	Nebel 4	—	4.8	0.080	0.005
" 24	6.0	1.0	316.3	SO ^{0.0}	4.0	—	2.5	0.048	0.003
" 25	8.0	7.0	316.4	SO ^{0.0}	Nebel 4	—	8.5	0.130	0.008
" 26	9.0	7.0	317.1	N ^{0.5}	Nebel 4	—	9.0	0.155	0.010
" 27	5.0	4.0	318.9	S ^{0.5}	Nebel 4	—	6.0	0.090	0.006
" 28	5.0	3.0	320.8	O ^{0.5}	4.0	—	4.5	0.080	0.005
" 29	9.0	8.5	322.0	O ^{1.0}	4.0	—	9.0	0.160	0.010
" 30	8.2	7.0	322.9	N ^{0.0}	4.0	—	7.2	0.115	0.007
" 31	6.5	6.0	323.6	N ^{0.5}	4.0	—	6.5	0.100	0.006
" 3	10.0	9.0	320.0	S ^{0.0}	1.0	0.0098	8.5	0.135	0.007
" 4	5.0	4.0	320.2	W ^{0.5}	1.0	0.0070	6.0	0.096	0.006
" 5	6.5	5.0	321.5	NO ^{5.0}	0.8	0.0089	7.0	0.100	0.006
" 10	3.5	1.0	320.0	NNW ^{0.5}	4.0	0.0020	2.0	0.035	0.002

Die voranstehende Tabelle zeigt, in wie weit die relativen Bestimmungen mit denen der absoluten Messungen übereinstimmen, und geben gleich zu erkennen, dass nach der gewöhnlichen Titrimethode die Hälfte durchgehends wahrscheinlich grösser gefunden werden, als sie in Wirklichkeit sind, was sich wohl am natürlichsten dadurch erklärt, dass nicht alles zugesetzte unterschwefligsaure Salz zur Wirkung gelangt, indem diese keine augenblickliche ist, daher leicht ein Überschuss selbst beim vorsichtigsten Titriren entstehen mag, der sich daher immer als positiver Fehler zu erkennen gibt. Die Fehler sind in den 5 zu vergleichenden Fällen:

	Titriert:	Optische Probe:	
3. Jänner . . .	0·0098	0·0075	+ 0·0023
4. „ . . .	0·0070	0·0060	0·0010
5. „ . . .	0·0089	0·0060	0·0029
6. „ . . .	0·0085	0·0050	0·0036
10. „ . . .	0·0020	0·0020	0·0000

Auch sind die Fehler gar nicht regelmässig und ziemlich bedeutend, was nicht zu verwundern ist, da die Mengen so ausserordentlich gering sind, und das Titriren mit grosser Schwierigkeit sich durchführen lässt; es scheint sonach, dass hier die optische Titrirung den Vorzug verdiente, indem die Resultate derselben regelmässiger und wahrscheinlicher erscheinen, als jene durch die gewöhnliche Titrirung, auch für den öfteren Gebrauch an Bequemlichkeit und Sicherheit, wenigstens so weit es sich aus der geringen Anzahl von Beobachtungen schliessen lässt, die gewöhnliche Titrirungsmethode übertrifft, da man von Reagentien, die noch dazu leicht veränderlich sind, gar keinen Gebrauch zu machen hat.

Jedenfalls müssten ausgedehntere, und mit hinreichenden Mitteln durchgeführte Versuche, sowohl über die Vertrauenswürdigkeit der gefundenen absoluten Mengen, als der dabei angewendeten Methoden Gewissheit und näheren Aufschluss über die Frage gehen, ob die angewendeten Reagentien auch im Stande sind, alles vorhandene Ozon zu zersetzen, so dass die durchgegangene Luftmasse als völlig ozonfrei betrachtet werden könne.